

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105690  
(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl. C25D 7/00  
C25D 17/08  
C25D 21/12  
H01F 1/053  
H01F 1/08  
H01F 41/02

(21)Application number : 2000-297044 (71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD  
(22)Date of filing : 28.09.2000 (72)Inventor : NISHIUCHI TAKESHI

## (54) ELECTROPLATING METHOD FOR R-Fe-B BASED PERMANENT MAGNET

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electroplating method by which R-Fe-B based permanent magnets having plating films exhibiting excellent corrosion resistance even though they are thin can stably be mass-produced.

**SOLUTION:** In this electroplating method in which a plurality of pieces of R-Fe-B based permanent magnets composed of a main phase and a plurality of crystal phases of grain boundary phases having corrosion potential baser than that of the main phase are simultaneously subjected to electroplating, the individual magnets are disposed in a separated state, and film deposition is performed at an average film deposition rate of  $\geq 0.1 \mu\text{m}/\text{min}$  from the start of the plating until a plating film with a film thickness of  $0.5 \mu\text{m}$  is deposited on the surfaces of the magnets.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.08.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105690

(P2002-105690A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 25 D 7/00  
17/08  
21/12  
H 01 F 1/053  
1/08

識別記号

F I  
C 25 D 7/00  
17/08  
21/12  
H 01 F 1/08  
41/02

テマコト<sup>\*</sup> (参考)  
K 4 K 0 2 4  
M 5 E 0 4 0  
A 5 E 0 6 2  
B  
G

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-297044(P2000-297044)

(22) 出願日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 西内 武司

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

F ターム (参考) 4K024 AA03 AA05 AA09 AB01 AB02  
BA02 BB14 CA06 CB02 CB08  
DA03 DA04 GA04  
5E040 AA04 AA19 BC01 BD01 CA01  
HB14 NN05 NN17  
5E062 CD04 CG07

(54) 【発明の名称】 R-F e - B 系永久磁石の電気めっき方法

(57) 【要約】

【課題】 薄膜でも優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有するR-F e - B 系永久磁石を安定に量産することができる電気めっき方法を提供すること。

【解決手段】 主相と主相より卑な腐食電位を有する粒界相の複数の結晶相からなるR-F e - B 系永久磁石を複数個同時に電気めっきする方法において、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から膜厚が0.5 μm のめっき被膜を磁石表面に形成するまでは0.1 μm /分以上の平均成膜速度で成膜することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主相と主相より卑な腐食電位を有する粒界相の複数の結晶相からなるR-F e-B系永久磁石を複数個同時に電気めっきする方法において、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から膜厚が0.5 μmのめっき被膜を磁石表面に形成することを特徴とする電気めっき方法。

【請求項2】 電流密度が20 A/dm<sup>2</sup>以下の条件で成膜することを特徴とする請求項1記載の電気めっき方法。

【請求項3】 めっきがNiめっき、ZnめっきおよびCuめっきから選ばれるいずれかであることを特徴とする請求項1または2記載の電気めっき方法。

【請求項4】 めっき被膜の膜厚を1 μm～25 μmとすることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の電気めっき方法。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載の電気めっき方法により得られたことを特徴とする表面にめっき被膜を有するR-F e-B系永久磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、薄膜でも優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有するR-F e-B系永久磁石を安定に量産することができる電気めっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 Nd-F e-B系永久磁石に代表されるR-F e-B系永久磁石は、高い磁気特性を有しており、今日様々な分野で使用されている。該磁石は、大気中で酸化腐食されやすい金属種（特にR）を含む。それ故、表面処理を行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの影響によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁気特性の劣化やばらつきを招くことになる。さらに、磁気回路などの装置に組み込んだ磁石に錆が発生した場合、錆が飛散して周辺部品を汚染する恐れがある。これらの問題点を回避するために、従来から、該磁石に要求される耐食性を付与すべく電気めっきを行うことで、耐食性被膜としてのめっき被膜をその表面に形成することが行われている。電気めっきを行うに際しては、大量処理が可能との観点から、パレル式電気めっき法が広く採用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 パレル式電気めっき法は、被処理物である磁石とメディア（スチールボールなど）をパレル内に多数個収容し、該パレルをめっき浴中に浸漬し、パレルを回転させて内部の磁石とメディアを攪拌させながらパレルの電極からメディアを介して磁石に通電し、磁石の表面にめっき被膜を形成するものであり、量産性の点において優れた方法であることは上記の

10

20

30

40

50

通りである。ところで、近年、磁石が使用される部品の小型化が進んでおり、これに伴って、磁石の表面処理についても薄膜化などの対応に迫られている。しかしながら、パレル式電気めっき法で薄膜のめっき被膜を形成した場合、磁石間での耐食性のバラツキが大きく、すぐに発錆する磁石が少なからず見受けられるという問題があった。そこで本発明は、薄膜でも優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有するR-F e-B系永久磁石を安定に量産することができる電気めっき方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、パレル式電気めっき法で薄膜のめっき被膜を形成した場合、なぜ上記のような問題が生じるのか分析することで、以下の知見を得た。

(1) まず、パレル式電気めっき法で被膜が形成された磁石のうち、耐食性に劣る磁石の被膜にはピンホールが数多く存在しており、これが磁石間での耐食性のバラツキの原因になっている。

(2) パレル内では磁石とメディアがいわば集合体として存在するので、集合体の外側に存在する磁石は通電が良好でめっきされやすいが、内部に存在する磁石はめっき液に浸漬された状態で存在するに過ぎず腐食されやすい状態にある。もちろん磁石とメディアは攪拌されているが、形成するめっき被膜が薄膜になるほど、磁石が単にめっき液に浸漬された状態におかれている影響が大きくなり、これがめっき被膜のピンホールの原因になる。さらに、いったん磁石が腐食すると、めっきがされている間にその腐食部分にめっき液が残存してしまい、被膜が形成された後も内部に残存しためっき液が磁石の腐食を進行させる。

(3) 特に、Nd-F e-B系永久磁石の焼結磁石のように主相(Nd<sub>2</sub>F e<sub>14</sub>B相)と主相より卑な腐食電位を有する粒界相(Nd<sub>1</sub>r i c h相)の複数の結晶相で構成されている磁石においては、粒界相は本質的に腐食電位が非常に卑な相であるのに加えて、主相との腐食電位差が大きいため、めっき液によって容易に腐食され、これが均一なめっき被膜の形成を阻害し、ピンホール発生の原因となる。そして、このような磁石の腐食は、耐食性向上を目的とした多層めっきを行う場合においてもその耐食性に大きく影響を及ぼす。

(4) Nd-F e-B系永久磁石は、特に粒界相がめっき時に発生する水素を吸収することにより、磁気特性の劣化やめっき被膜との密着性の低下を引き起こす傾向が強い。そのため、めっきを行うに際しては、水素発生を抑制するために電流密度を低くする必要がある。パレル式電気めっき法の場合、パレル内の金属イオン濃度は小さくなる傾向があるので、水素がより発生しやすく、また、集合体の内部に発生した水素は、その場所に滞留しやすいことから、水素発生を極力抑制するためには、電

流密度をより低い値に設定する必要がある。そのため、平均成膜速度は自ずと遅くなってしまい、磁石がめっき液に浸漬された状態で存在する時間が長くなり、磁石の腐食をより促進させてしまう。

(5) また、(2)に記載したように、通電が良好な磁石は集合体の外側に存在するものに限られており、設定した電流密度に対する実際の個々の磁石における電流密度にはバラツキがある。設定した電流密度以上の電流密度がかかっている部分では水素が大量に発生して(4)に記載したような問題を引き起こすので、量産時には、電流密度はそのバラツキを加味して設定しなければならず、その値は自ずと低いものになってしまう。その結果、めっき液による磁石の腐食に起因する耐食性のバラツキが助長される。

(6) さらに、メディアの存在により、集合体の外側に存在する磁石の数量は制限されるので、磁石の腐食や形成される被膜におけるピンホールの発生をより引き起こす傾向にある。磁石の腐食を極力抑制するための手段としては、バレルの回転速度を上げることによりバレル内部の磁石とメディアの攪拌効率を上げる方法が考えられるが、この方法を採った場合、磁石同士の衝突や磁石とメディアとの衝突が頻繁に起こったり、強い衝撃力で起こったりし、その結果、磁石に多数の割れや欠けを発生させてしまうので好ましくない。

(7) そして、このような磁石の腐食によって、めっき液中にNdやFeなどの磁石を構成する金属成分が溶出する。例えばNiめっきを行った場合、溶出した金属成分のうち、Feは電流密度が小さい状態ではNiと共に析して耐食性に劣る被膜を形成してしまう。Ndはイオン吸着現象によりNiの安定な析出を阻害し、被膜の密着不良を引き起こす。バレル電気めっき法においては、上記のように個々の磁石に対する通電状態にバラツキがあるため、電流密度は低い値に設定しなければならず、それではこのような耐食性に劣る被膜の析出を抑制することは困難である。従って、量産時においては、良質で均一な被膜形成が困難であり、ロット間での品質のバラツキを引き起こす。

【0005】本発明者は、上記の知見に基づいて種々の検討を重ねた結果、薄膜でも優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有する希土類系永久磁石を安定に量産するためには、バレル式電気めっき法を採用せず、かつ、めっき初期の段階で速やかにめっき被膜を形成することが重要であることに思い至った。本発明は、上記のような経緯のもとになされたものであり、本発明の電気めっき方法は、請求項1記載の通り、主相と主相より卑な腐食電位を有する粒界相の複数の結晶相からなるR-Fe-B系永久磁石を複数個同時に電気めっきする方法において、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から膜厚が0.5μmのめっき被膜を磁石表面に形成するまでは0.1μm/分以上の平均成膜速度で成膜することを特徴とする。

膜速度で成膜することを特徴とする。また、請求項2記載の電気めっき方法は、請求項1記載の電気めっき方法において、電流密度が $20\text{ A}/\text{dm}^2$ 以下の条件で成膜することを特徴とする。また、請求項3記載の電気めっき方法は、請求項1または2記載の電気めっき方法において、めっきがNiめっき、ZnめっきおよびCuめっきから選ばれるいずれかであることを特徴とする。また、請求項4記載の電気めっき方法は、請求項1乃至3のいずれかに記載の電気めっき方法において、めっき被膜の膜厚を $1\text{ }\mu\text{m}\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ とすることを特徴とする。また、本発明の表面にめっき被膜を有するR-Fe-B系永久磁石は、請求項5記載の通り、請求項1乃至4のいずれかに記載の電気めっき方法により得られたことを特徴とする。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の電気めっき方法は、主相と主相より卑な腐食電位を有する粒界相の複数の結晶相からなるR-Fe-B系永久磁石を複数個同時に電気めっきする方法において、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から膜厚が0.5μmのめっき被膜を磁石表面に形成するまでは0.1μm/分以上の平均成膜速度で成膜することを特徴とするものである。即ち、本発明の電気めっき方法においては、複数の磁石が集合体を形成しないように収集されることなく磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき初期の平均成膜速度をある一定値以上にすることにより、磁石をめっき液に浸漬した後、均一なめっき被膜を全ての磁石に速やかに形成することで、バレル式電気めっき法が有する種々の問題点、即ち、磁石の腐食とそれに起因するピンホールの発生、水素吸蔵による磁石の磁気特性の劣化やめっき被膜との密着性の低下を解消することができる。

【0007】本発明の電気めっき方法においては、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめることが重要な要件となる。個々の磁石をこの状態にせしめることにより、設定した電流密度を全ての磁石に対して均一にかけることができるので、高電流密度の設定のもとでも水素発生を抑制することができ、水素が発生しても磁石の磁気特性に及ぼす影響や磁石とめっき被膜との密着性に及ぼす影響を極力回避することができる。従って、電流密度を高くしてめっき被膜の平均成膜速度を上げることが可能となり、磁石の腐食が始まるまでにその表面に対して均一なめっき被膜を速やかに形成することができる。

【0008】ここで、「離間する状態」とは、個々の磁石が互いに接触する可能性が排除された状態を意味する。このような状態は、例えば、ラック式電気めっき法、即ち、被処理物である磁石を支持するとともに磁石にめっき電流を供給する導電性支持部材を多数備えるめっき治具を使用し、各支持部材に磁石をそれぞれ独立し

て支持させ、めっき液中で支持部材を介して磁石に直接通電することにより磁石表面にめっき被膜を形成する方法を採用することにより実現化することができる。

【0009】ラック式電気めっき法に採用される治具には様々な態様のものがあるが、磁石に支持跡（接点跡）を残さない機構を備えた治具を使用することができたい。このような治具としては、例えば、磁石を支持するとともに磁石にめっき電流を供給する導電性支持部材の磁石の支持位置が、磁石と部材との関係において相対的に変化する機構を備えた治具が挙げられる。このような治具の具体例として、特願平11-91585号明細書に記載の治具を図1に示す。

【0010】図1は、磁石を支持する部材の少なくとも1つの部材を一定周期で他の部材に交替させ、交替した部材が磁石を支持することにより、磁石の支持位置が変化するように、磁石を支持する部材を配置した治具である。即ち、この治具は、内側磁石支持部材4-a、4-bと外側磁石支持部材5-a、5-bを有している。両部材は金属製であり、内側磁石支持部材は金属製の支持枠1に、外側磁石支持部材は金属製の支持枠2に取り付けられている。両部材と両支持枠は必要に応じて所望する個所に絶縁被膜が被覆される。支持枠1と支持枠2は磁石を支持している部材にのみめっき電流が供給されるようにするための切替装置7に接続されている。かかる切替装置7により、部材や支持枠の不必要なめっき太りが抑制される。支持枠2には、絶縁体8を介して電動式アクチュエータ6が取り付けられており、外側磁石支持部材5-a、5-bが一定周期で矢示のように上下移動するようになっている。電動式アクチュエータ6と切替装置7の作動は制御部9にて制御されている。図1は、磁石3を外側磁石支持部材5-a、5-bが支持し、切替装置7によって、該部材にのみめっき電流が供給されている状態を示している。電動式アクチュエータ6によって外側磁石支持部材を下降させると、磁石は内側磁石支持部材4-a、4-bに交替して支持され、切替装置7によって該部材にのみめっき電流が供給されるようになる。このように磁石3を支持する部材を一定周期で内側磁石支持部材4-a、4-bと外側磁石支持部材5-a、5-bとで交替させることにより、部材が支持する磁石の支持位置が固定化されないので、支持跡のないめっき被膜を磁石表面に形成することができる。

【0011】特願平11-91585号明細書に記載の治具以外の、磁石に支持跡を残さない機構を備えた好適な治具としては、リング状磁石のめっきに好適な治具として、磁石を回転させながらめっきすることにより、支持位置を移動させることができる機構を備えた治具が挙げられる。このような治具の具体例としては、特願平11-290571号明細書に記載の、円筒形状の内周面を有するリング状磁石を内周面側から支持するとともに磁石に回転動作を与える導電性支持部材を設け、磁石を

支持部材に押圧する加負荷部材を設けた治具、特願2000-174537号明細書に記載の、リング状磁石の中空部に挿入配置される陽極と、磁石をその中心軸線を中心回転させるとともに磁石にめっき電流を供給するための導電性支持部材を有する治具、特願2000-269986号明細書に記載の、回転軸を中心に公転動作を行う導電性支持部材を設け、この支持部材は円筒形状の内周面を有するリング状磁石を内周面側から回転自在に支持する治具などが挙げられる。また、特願平11-265400号明細書や特願2000-213427号明細書に記載されているような、多数の籠状区画室を備えた導電性支持部材の各区画室に磁石を1個ずつ収容し、支持部材を回転させながらめっきを行う治具や、特願2000-64237号明細書に記載の、複数の導電性ローラ上で磁石を搬送させながらめっきを行う装置も好適に使用される。

【0012】次に、本発明の電気めっき方法においては、めっき開始から膜厚が0.5μmのめっき被膜を磁石表面に形成するまでは0.1μm/分以上の平均成膜速度で成膜することが重要な要件となる。個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめても、膜厚が0.5μmのめっき被膜をめっき開始から5分以内に磁石表面に形成しなければ、めっき液中で磁石の腐食が始またり、被膜中にピンホールを発生させたり、めっき液を劣化させたりする要因となる。

【0013】本発明におけるめっきは、どのようなめっきであってもよいが、磁石表面との優れた密着性が得られる被膜であり、しかも低コストにて成膜できる点からは、Niめっき、Znめっき、Cuめっきが望ましい。このようなめっきを、めっき開始から膜厚が0.5μmのめっき被膜を磁石表面に形成するまでは0.1μm/分以上、望ましくは0.2μm/分以上の平均成膜速度で行う。このような速度は、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめることにより、各磁石に対して電流密度を均等にかけることが可能となる結果、電流密度を適正值に設定することにより達成することができる。パレル式電気めっき法においてこのような平均成膜速度にて成膜しようとしても、個々の磁石における電流密度にはバラツキがあるため、上記したような種々の問題が発生してしまい、全ての磁石に対してその表面に均一な被膜を形成することはできない。

【0014】0.1μm/分以上の平均成膜速度は、通常、2価の金属イオンを用いるNiめっき、Znめっき、Cuめっきを行う場合は電流密度を0.5A/dm<sup>2</sup>以上に設定することで、また、シアン化銅などの1価のCuイオンを用いるCuめっきを行う場合は電流密度を0.25A/dm<sup>2</sup>以上に設定することで達成することができるが、電流密度は20A/dm<sup>2</sup>以下に設定して成膜することが望ましい。電流密度をこの値を超えて設定した場合、水素発生の問題が顕在化し、磁石の水素

吸収による特性劣化やめっき被膜との密着性の低下を引き起こす恐れがあるからである。電流密度を  $20\text{ A/dm}^2$  以下に設定して成膜することにより、磁石表面の水素量を  $100\text{ ppm}$  以下、望ましくは  $50\text{ ppm}$  以下に抑制することが可能となる。

【0015】磁石表面に形成されるめっき被膜の最終的な膜厚は、望ましくは  $1\mu\text{m}$  以上とする。平均成膜速度は、めっき開始当所からの  $0.1\mu\text{m}/\text{分}$  以上の平均成膜速度を固定して維持してもよいし、ある時点で変更してもよい。本発明の電気めっき方法によって磁石表面に形成することのできるめっき被膜の膜厚の上限は特段制限されるものではないが、本発明の電気めっき方法は、磁石自体の小型化に基づく要請から、 $2.5\mu\text{m}$  以下、望ましくは  $20\mu\text{m}$  以下、より望ましくは  $10\mu\text{m}$  以下の膜厚のめっき被膜を有する R-F e-B 系永久磁石を安定に量産するのに適している。近年、より薄膜かつ高耐食性を示すめっき被膜を簡易なプロセスで安定して量産することが要求されているが、本発明の電気めっき方法は、このような時代のニーズに応えることのできる方法である。

【0016】本発明に使用されるめっき液は特段限定されるものではなく、これまでに市販や提案されている各種のめっき液を使用することができるが、水素発生を極力抑制するという観点からは電析効率が 90% 以上の特性を有するめっき液を使用することが望ましい。また、一般に低 pH のめっき液を使用した場合、磁石を構成する金属成分の溶出に伴い、めっき被膜中にピンホールが発生したり、めっき液が劣化したりする恐れがあり、高 pH のめっき液を使用した場合、磁石表面に水酸化物が析出して均一なめっき被膜が形成されない恐れがある。従って、めっき液は pH が 5~13 のものを使用することが望ましく、pH が 6~12 のものを使用することがより望ましい。

【0017】磁石の腐食の大きな要因となるめっき液中の塩素イオン濃度は  $20\text{ g/L}$  以下に調整することが望ましく、 $10\text{ g/L}$  以下に調整することがより望ましい。この観点から、Znめっきや Cuめっきを行う場合、塩素イオンを含まないシアノ化浴やビロリン酸浴などの錯化剤を用いたアルカリ浴を使用することが望ましい。特に Cuめっきを行う場合には、このようなアルカリ浴を使用することで、磁石表面における磁石を構成する金属成分である R や F e と Cu との置換反応を抑制することができる点においても望ましい。

【0018】めっき液は、磁石表面に対して金属イオンの供給を確実に行って平均成膜速度を維持するとともに、水素発生を極力抑制するために、また、水素が発生しても速やかに磁石表面から発生した水素を排除するために攪拌することが望ましい。また、磁石の全表面に対して均一なめっき被膜が形成されるように、個々の磁石に対して異なる少なくとも 2 方向に陽極を設けることが

望ましい。

【0019】本発明に適用される R-F e-B 系永久磁石における希土類元素 (R) は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Sm のうち少なくとも 1 種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Y のうち少なくとも 1 種を含むものが望ましい。また、通常は R のうち 1 種をもって足りるが、実用上は 2 種以上の混合物 (ミッシュメタルやジジムなど) を入手上の便宜などの理由によって使用することもできる。さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Ga のうち少なくとも 1 種を添加することで、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化を図ることが可能となる。また、F e の一部を Co で置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなしに温度特性を改善することができる。

【0020】本発明の電気めっき方法によって磁石表面に形成されためっき被膜の上に、同種のめっき被膜や異種のめっき被膜を積層形成してもよいし、化成処理被膜などの別種の被膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、本発明の電気めっき方法によって形成されためっき被膜の特性を増強・補完したり、更なる機能性を付与したりすることができる。このような多層被膜を形成する場合でも、本発明の電気めっき方法によって形成されためっき被膜は、その効力を十分に示し、全体としての膜厚 (総膜厚) が薄くても優れた耐食性を発揮する。なお、このような総膜厚としては、 $1\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$  が望ましい。

### 【0021】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載に何ら限定されるものではない。

【0022】(1) 使用する R-F e-B 系永久磁石：例えば、米国特許 4770723 号公報や米国特許 4792368 号公報に記載されているようにして、公知の鋳造インゴットを粉碎し、微粉碎後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって得られた  $14\text{ Nd}-7\text{ Fe}-6\text{ B}-1\text{ Co}$  組成の縦  $15\text{ mm}$  × 横  $25\text{ mm}$  × 高さ  $7\text{ mm}$  尺寸の焼結磁石を使用した。

### 【0023】(2) 使用するめっき治具：

(イ) 本発明の電気めっき方法に好適に使用されるめっき治具として図 1 に示す機構を備え、100 個の磁石を同時に処理することができる治具 (横 10 列 × 縦 10 列配置) を使用した (以下ラック治具と略称する)。

(ロ) バレル式電気めっき法に使用される、断面が 1 辺  $150\text{ mm}$  の正六角形で長さが  $300\text{ mm}$  のプラスチック製の一般的なバレル治具に磁石 100 個と直径  $2\text{ mm}$  のスチールボール  $2\text{ kg}$  を投入し、 $5\text{ rpm}$  の回転速度で回転させて使用した。

### 【0024】(3) めっきの前処理：特開平 6-574

80号公報に記載の方法に準じて行った。即ち、めっき治具に磁石をセットした後、これを硝酸ナトリウム0.2mol/L、硫酸1.5volum%からなる液温30°Cの処理液に4分間浸漬した後、直ちに1μS/cm以下のイオン交換水で30秒超音波洗浄し、その後速やかにめっきを開始した。

#### 【0025】実施例A：Niめっき（その1）

硫酸ニッケル・6水和物250g/L、塩化ニッケル・6水和物45g/L、ホウ酸30g/Lからなり、炭酸ニッケルでpH5.5に調整した液温50°Cのめっき浴を使用し、表1に示す（a）めっき開始から5分後までに設定した電流密度、（b）その間の平均成膜速度（n=10の実測値：蛍光X線膜厚計SFT-7000（セイコー電子社製）を使用。以下同じ。）、（c）めっき開始から5分後以降に設定した電流密度にて膜厚が10μmのNiめっき被膜を磁石表面に形成した。形成されためっき被膜の平均膜厚（n=10の実測値：蛍光X線＊

	めっき治具	(a) (A/dm <sup>2</sup> )	(b) (μm/分)	(c) (A/dm <sup>2</sup> )	膜厚実測値 (μm)	耐食性 (不良品個数)	備考 (不良内容)
比較例1	ラック治具	0.2	0.04	0.7	10.5	15/100	発錆
実施例1	ラック治具	0.7	0.13	0.7	9.9	2/100	
実施例2	ラック治具	2	0.37	0.7	10.0	0/100	
実施例3	ラック治具	10	1.89	設定なし	9.5	0/100	
実施例4	ラック治具	25	4.35	設定なし	10.2	9/100	フクレ
比較例2	パレル治具	0.7	0.14	0.7	9.8	17/100	発錆
比較例3	パレル治具	10	1.73	10	10.1	27/100	発錆とフクレ

#### 【0027】実施例B：Niめっき（その2）

硫酸ニッケル・6水和物130g/L、クエン酸アンモニウム30g/L、ホウ酸15g/L、塩化アンモニウム8g/L、サッカリン8g/Lからなり、アンモニア水でpH6.5に調整した液温50°Cのめっき浴を使用し、表2に示す（a）めっき開始から5分後までに設定した電流密度、（b）その間の平均成膜速度（n=10の実測値）、（c）めっき開始から5分後以降に設定した電流密度にて膜厚が10μmのNiめっき被膜を磁石表面に形成した。形成されためっき被膜の平均膜厚（n※

\* 膜厚計SFT-7000（セイコー電子社製）を使用。以下同じ。）とプレッシャー・クッカー・テスト（120°C×100%RH×2気圧×72時間）による耐食性評価結果を表1に示す。表1から、ラック治具を使用して、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から5分間は0.1μm/分以上の平均成膜速度で成膜したことで、優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有する磁石を安定に量産することができることがわかった。また、実施例2で得られた表面にめっき被膜を有する磁石のうちの1個について、めっき被膜を磁石から剥離し、磁石表面の水素量をグロー放電発光分析（GDS：GDLS-5017：島津製作所社製）で測定した結果、42ppmと非常に少ないものであった。

#### 【0026】

#### 【表1】

※=10の実測値）とプレッシャー・クッカー・テスト（120°C×100%RH×2気圧×72時間）による耐食性評価結果を表2に示す。表2から、ラック治具を使用して、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から5分間は0.1μm/分以上の平均成膜速度で成膜したことで、優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有する磁石を安定に量産することができることがわかった。

#### 【0028】

#### 【表2】

	めっき治具	(a) (A/dm <sup>2</sup> )	(b) (μm/分)	(c) (A/dm <sup>2</sup> )	膜厚実測値 (μm)	耐食性 (不良品個数)	備考 (不良内容)
比較例1	ラック治具	0.2	0.04	0.7	10.3	9/100	発錆
実施例1	ラック治具	0.7	0.14	0.7	9.8	0/100	
実施例2	ラック治具	2	0.38	0.7	10.1	0/100	
実施例3	ラック治具	10	1.88	0.7	9.4	0/100	
実施例4	ラック治具	25	4.28	設定なし	9.9	7/100	フクレ
比較例2	パレル治具	0.7	0.13	0.7	10.3	13/100	発錆

#### 【0029】実施例C：2層Niめっき

工程1：実施例Bで使用しためっき浴と同じめっき浴を使用し、表3に示す（a）めっき開始から5分後までに設定した電流密度、（b）その間の平均成膜速度（n=10の実測値）、（c）めっき開始から5分後以降に設定した電流密度にて膜厚が4μmのNiめっき被膜を磁石表面に形成した。形成されためっき被膜の平均膜厚（n=10の実測値）を表3に示す。

#### 【0030】

#### 【表3】

	めっき治具	(a) (A/dm <sup>2</sup> )	(b) (μm/分)	(c) (A/dm <sup>2</sup> )	膜厚実測値 (μm)
比較例1	ラック治具	0.2	0.04	0.7	4.1
実施例1	ラック治具	0.7	0.14	0.7	3.9
実施例2	ラック治具	2	0.38	0.7	3.8
比較例2	パレル治具	0.7	0.13	0.7	4.0

11.

【0031】工程2：硫酸ニッケル・6水和物240g/L、塩化ニッケル・6水和物45g/L、ホウ酸30g/L、1,5-ナフタレンジスルホン酸ナトリウム8g/L、ゼラチン0.01g/しかなり、pH4.2の液温50°Cのめっき浴を使用し、電流密度0.7A/dm<sup>2</sup>にて膜厚が16μmのNiめっき被膜を工程1で形成されたNiめっき被膜表面に形成した。工程1と工程2で形成されためっき被膜の合計平均膜厚(n=10の実測値)と中性塩水噴霧試験(5%NaCl×35°C×168時間)による耐食性評価結果を表4に示す。表4から、工程1において、ラック治具を使用して、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から5分間は0.1μm/分以上の平均成膜速度で成膜したこと、多層めっきを行った場合においても、その効果が発揮されることがわかった。

【0032】

【表4】

	めっき治具	膜厚実測値 (μm)	耐食性 (不良品個数)	備考 (不良内容)
比較例1	ラック治具	21.5	8/100	発錆
実施例1	ラック治具	20.4	0/100	
実施例2	ラック治具	21.2	0/100	
比較例2	パレル治具	20.9	6/100	発錆

\* 【0033】実施例D：量産時におけるめっき液の劣化の影響  
実施例Aの条件でのNiめっきを1つのめっき浴を使用して繰り返し行った際の50回目の結果を表5に示す。

また、実施例Bの条件でのNiめっきを1つのめっき浴を使用して繰り返し行った際の50回目の結果を表6に示す。表5と表6から、本発明の電気めっき方法は、磁石を構成する金属成分の溶出に伴うめっき液の劣化を効果的に抑制し、1つのめっき浴を50回繰り返して使用しても優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有する磁石を安定に量産することができること、その効果はpH6以上の方が優れることがわかった。

【0034】

【表5】

20

\*

	めっき治具	(a) (A/dm <sup>2</sup> )	(b) (μm/分)	(c) (A/dm <sup>2</sup> )	膜厚実測値 (μm)	耐食性 (不良品個数)	備考 (不良内容)
比較例1	ラック治具	0.2	0.04	0.7	8.8	38/100	発錆
実施例1	ラック治具	0.7	0.12	0.7	10.3	3/100	
実施例2	ラック治具	2	0.39	0.7	10.1	1/100	
実施例3	ラック治具	10	1.80	0.7	9.9	0/100	
比較例2	パレル治具	0.7	0.13	0.7	10.1	53/100	発錆

【0035】

※※【表6】

	めっき治具	(a) (A/dm <sup>2</sup> )	(b) (μm/分)	(c) (A/dm <sup>2</sup> )	膜厚実測値 (μm)	耐食性 (不良品個数)	備考 (不良内容)
比較例1	ラック治具	0.2	0.04	0.7	10.1	21/100	発錆
実施例1	ラック治具	0.7	0.13	0.7	10.0	0/100	
実施例2	ラック治具	2	0.39	0.7	9.9	0/100	
実施例3	ラック治具	10	1.87	0.7	10.4	0/100	
比較例2	パレル治具	0.7	0.13	0.7	10.0	37/100	発錆

【0036】実施例E：Znめっき

塩化亜鉛70g/L、塩化カリウム200g/L、ホウ酸25g/Lからなり、pH5.8の液温25°Cのめっき浴を使用し、表7に示す(a)めっき開始から5分後までに設定した電流密度、(b)その間の平均成膜速度(n=10の実測値)、(c)めっき開始から5分後以降に設定した電流密度にて膜厚が15μmのZnめっき被膜を磁石表面に形成した。形成されためっき被膜の平均膜厚(n=10の実測値)とプレッシャー・クッカー

・テスト(120°C×100%RH×2気圧×72時間)による耐食性評価結果を表7に示す。表7から、ラック治具を使用して、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から5分間は0.1μm/分以上の平均成膜速度で成膜したこと、優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有する磁石を安定に量産することができることがわかった。

【0037】

【表7】

	めっき治具	(a) (A/dm <sup>2</sup> )	(b) (μm/分)	(c) (A/dm <sup>2</sup> )	膜厚実測値 (μm)	耐食性 (不良品個数)	備考 (不良内容)
比較例1	ラック治具	0.2	0.05	5	15.2	33/100	発錆とフクレ
実施例1	ラック治具	5	1.09	5	14.5	5/100	

## 【0038】実施例F：Cuめっき

硫酸銅・5水和物220g/L、硫酸50g/L、塩化銅・2水和物120mg/Lからなり、pH0~2の液温25°Cのめっき浴を使用し、表8に示す(a)めっき開始から5分後までに設定した電流密度、(b)その間の平均成膜速度( $n=10$ の実測値)、(c)めっき開始から5分後以降に設定した電流密度にて膜厚が10μmのCuめっき被膜を磁石表面に形成した。形成されためっき被膜の平均膜厚( $n=10$ の実測値)とプレッシ\*

\* ヤー・クッカー・テスト(120°C×100%RH×2気圧×72時間)による耐食性評価結果を表8に示す。

表8から、ラック治具を使用して、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から5分間は0.1μm/分以上の平均成膜速度で成膜したことと、優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有する磁石を安定に量産することができる事がわかった。

## 【0039】

## 【表8】

	めっき治具	(a) (A/dm <sup>2</sup> )	(b) (μm/分)	(c) (A/dm <sup>2</sup> )	膜厚実測値 (μm)	耐食性 (不良品個数)	備考 (不良内容)
比較例1	ラック治具	0.2	0.04	5	10.5	75/100	発錆とフクレ
実施例1	ラック治具	5	1.09	5	10.0	9/100	

## 【0040】

【発明の効果】本発明の電気めっき方法によれば、主相と主相より卑な腐食電位を有する粒界相の複数の結晶相からなるR-Fe-B系永久磁石を複数個同時に電気めっきする方法において、個々の磁石を、磁石同士が離間する状態にせしめ、かつ、めっき開始から膜厚が0.5μmのめっき被膜を磁石表面に形成するまでは0.1μm/分以上の平均成膜速度で成膜することにより、磁石をめっき液に浸漬した後、均一なめっき被膜を全ての磁石に速やかに形成することで、バレル式電気めっき法が有する種々の問題点、即ち、磁石の腐食とそれに起因するピンホールの発生、水素吸蔵による磁石の磁気特性の劣化やめっき被膜との密着性の低下を解消し、薄膜でも優れた耐食性を示すめっき被膜を表面に有するR-Fe

-B系永久磁石を安定に量産することができる。

## 【図面の簡単な説明】

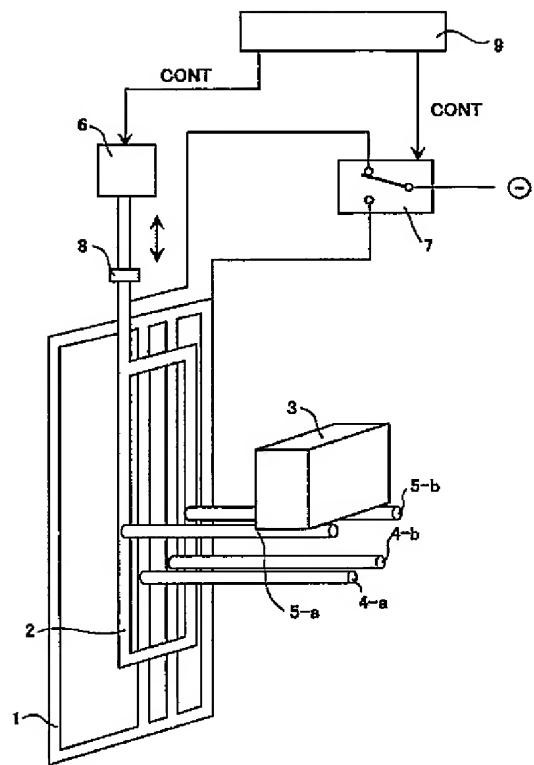
【図1】本発明の電気めっき方法に好適に使用されるめっき治具の概略図である。

## 【符号の説明】

- 1、2 支持枠
- 3 磁石
- 4-a、4-b 内側磁石支持部材
- 5-a、5-b 外側磁石支持部材
- 6 電動式アクチュエータ
- 7 切替装置
- 8 絶縁体
- 9 制御部

30

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 F 41/02

識別記号

F I  
H 01 F 1/04

マーク(参考)  
H